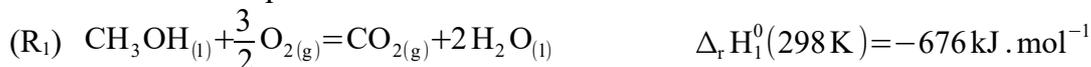


Application directe du cours

Exercice 1 Utilisation de la loi de Hess

On considère la réaction suivante : (R₄) $C_{(s)} + 2H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CH_3OH_{(l)}$

On donne les enthalpies standard des réactions suivantes :



- 1) Exprimer la réaction (R₄) comme une combinaison de (R₁), (R₂) et (R₃)
- 2) Exprimer $\Delta_r H_4^0(298\text{ K})$ en fonction des autres enthalpies de réaction. Application numérique.
- 3) S'agit-il d'une réaction endothermique ou exothermique ?

Exercice 2 Enthalpies standard de formation

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation des espèces suivantes à 298 K :



- 2) Parmi les espèces ci-dessus, lesquelles ont une enthalpie standard de formation nulle ?

Exercice 3 Utilisation des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(298\text{ K})$

Données Enthalpies standard de formation à 298 K (en kJ.mol⁻¹)

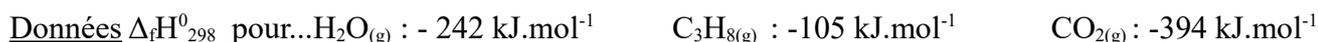


Pour la réaction $PbS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = PbO_{(s)} + SO_{2(g)}$, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ à 298 K. S'agit-il d'une réaction endothermique ou exothermique ?

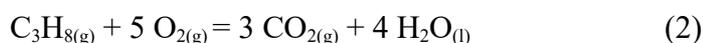
Exercice 4 Combustion du propane

On considère la réaction de combustion complète du propane $C_3H_{8(g)}$ (réaction avec le dioxygène, formant du dioxyde de carbone et de l'eau). On considère que toutes les espèces qui interviennent sont à l'état gazeux.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction ramenée à une mole de propane (réaction (1)).
- 2) Exprimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0(298\text{ K})$ en fonction des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(298\text{ K})$ de chaque constituant. Application numérique. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?



Dans une chaudière à condensation, la réaction de combustion est suivie de la condensation de la vapeur d'eau :

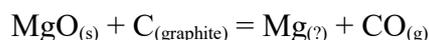


- 3) Exprimer $\Delta_r H_2^0(T)$ en fonction de $\Delta_r H_1^0(T)$ et de l'enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{vap} H^0_{H_2O}(298\text{ K})$. Application numérique ($L_{m,vap} = 44,0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour H_2O).

- 4) Comparer $\Delta_r H_1^0(298\text{ K})$ et $\Delta_r H_2^0(298\text{ K})$. Conclure sur l'intérêt des chaudières à condensation.

Exercice 5 Prise en compte d'un changement d'état

Le magnésium est obtenu à partir de l'oxyde de magnésium $\text{MgO}_{(s)}$, grâce à une réduction par le carbone :



Selon la température, le métal Mg obtenu est solide, liquide ou gazeux. A 101,3 kPa, on donne les températures de changement d'état $T_{\text{fus}} = 651 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\text{vap}} = 1107 \text{ }^\circ\text{C}$, et les enthalpies de changement d'état $L_{\text{m,fus}} = 8,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $L_{\text{m,vap}} = 136,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Données $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{CO}_{(g)}$: - 110,5 $\text{MgO}_{(s)}$: - 601,83

- 1) Ecrire les équations-bilans pour l'obtention du magnésium solide (réaction (1)), liquide (réaction (2)) et gazeux (réaction (3)).
- 2) Calculer $\Delta_r H^0_1$, $\Delta_r H^0_2$, $\Delta_r H^0_3$ à 298 K.
- 3) En quoi l'approximation d'Ellingham consiste-t-elle ? En effectuant cette approximation, indiquer la valeur de l'enthalpie standard de réaction pour l'obtention du magnésium à une température T quelconque (on distinguera trois intervalles).

Exercice 6 Oxydation du carbure de tungstène

On réalise, à température et pression constante, l'oxydation d'une masse $m = 1400 \text{ g}$ de carbure de tungstène $\text{WC}_{(s)}$ en présence d'un excès de dioxygène $\text{O}_{2(g)}$. Cette réaction, quantitative, forme du dioxyde de carbone gazeux et du trioxyde de tungstène solide $\text{WO}_{3(s)}$.

Données $\Delta_r H^0 = - 1195,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'oxydation de $\text{WC}_{(s)}$ (~ indépendante de T)
 $M(\text{W}) = 183,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Ecrire l'équation-bilan de l'oxydation du carbure de tungstène rapportée à une mole de $\text{WC}_{(s)}$
- 2) A partir d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement final x_F (en mol) de la réaction.
- 3) Calculer le transfert thermique Q reçu par le milieu réactionnel au cours de la transformation. Quel est le sens effectif du transfert thermique ?

Exercice 7 Température finale d'une réaction adiabatique

Avant d'effectuer l'enrichissement de l'uranium, le dioxyde d'uranium UO_2 extrait du minerai est transformé en tétrafluorure d'uranium $\text{UF}_{4(s)}$ qui est ensuite oxydé par le difluor F_2 à pression constante $P = P^0$ selon la réaction quantitative suivante :



On introduit initialement 5 mol de $\text{UF}_{4(s)}$ et 5 mol de $\text{F}_{2(g)}$ à $T_i = 373 \text{ K}$ dans une enceinte adiabatique.

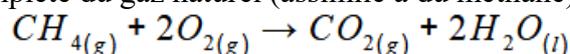
Donnée : $C_{\text{Pm}}^0(\text{UF}_{6(g)}) = 145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Déterminer l'avancement final x_F de la réaction et les quantités de matière finales de chaque espèce.
- 2) Justifier que la variation d'enthalpie ΔH du milieu réactionnel est nulle au cours de la transformation.
- 3) En décomposant la transformation en deux étapes, établir une relation entre x_F , $\Delta_r H^0$, T_i , T_f et $C_{\text{P,f}}$ (capacité thermique du milieu réactionnel dans l'état final).
- 4) Déterminer numériquement la température finale T_f .
- 5) La température finale est-elle la même lorsque l'on double les quantités de matière initiales ?

Travaux dirigés

Exercice 8 Combustion du gaz naturel

On s'intéresse à la combustion complète du gaz naturel (assimilé à du méthane) :



Etude préliminaire

On donne les enthalpies standard de formation à 298K, en kJ.mol⁻¹ :

Espèces	CH _{4(g)}	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H ₂ O _(l)
Δ _f H ⁰	-74,4	0	-393,5	-285,8

1) Calculer l'enthalpie standard de réaction Δ_rH₁⁰ de la combustion du méthane. S'agit-il d'une réaction endothermique ou exothermique ?

2) Justifier que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K est nulle.

Réaction isotherme

On considère une enceinte de volume V = 1,00 m³ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur (assimilé à un gaz parfait) pris à 298 K sous une pression P₀ = 1,00 bar. L'air est assimilé à un mélange de diazote (80%) et de dioxygène (20%).

Donnée : R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

3) Calculer la quantité de matière n de méthane dans l'enceinte.

4) Pour la combustion de cette quantité de méthane à T = 298 K (fixée) et P₀ = 1 bar (fixée), calculer la quantité d'énergie libérée.

5) Calculer le volume d'air (à 298 K et sous 1 bar) nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.

La TEP (tonne équivalent pétrole) est une unité correspondant à l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à 298 K et sous 1 bar. On donne 1 TEP = 42.10⁹ J, M(C) = 12,0 g.mol⁻¹ et M(H) = 1,0 g.mol⁻¹

6) Calculer la masse m de méthane dont la combustion libère 1 TEP. A masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

Réaction adiabatique

On considère maintenant que la combustion du méthane se déroule dans une enceinte adiabatique et isobare, **avec formation de vapeur d'eau**. L'enthalpie standard de cette réaction vaut Δ_rH₂⁰ = -806 kJ.mol⁻¹

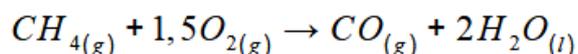
7) Déterminer la température finale du mélange gazeux, les réactifs étant introduits dans les proportions stoechiométriques à T_i = 298 K (on pourra effectuer les calculs pour 1 mol de méthane).

Données : C_p⁰(CH_{4(g)}) = 35,5 J.K⁻¹.mol⁻¹ C_p⁰(O_{2(g)}) = 29,2 J.K⁻¹.mol⁻¹ C_p⁰(H₂O_(g)) = 33,2 J.K⁻¹.mol⁻¹
 C_p⁰(CO_{2(g)}) = 38,2 J.K⁻¹.mol⁻¹

8) Même question si la combustion s'effectue dans les proportions stoechiométriques, mais en présence d'air (4 mol de diazote pour 1 mol de dioxygène). On donne C_p⁰(N_{2(g)}) = 28,9 J.K⁻¹.mol⁻¹

Combustion incomplète

La combustion du méthane peut s'effectuer également selon la réaction suivante (Δ_rH₃⁰ = - 550 kJ.K⁻¹.mol⁻¹)



9) Citer deux inconvénients majeurs de cette réaction par rapport à la combustion complète.

Exercice 9 Combustion de l'éthanol

Données

$\Delta_f H^0$ (298 K) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$: -276,5 $\text{CO}_{2(g)}$: -393,5 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: -241,8
 C_p^0 en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$: 110,5 $\text{O}_{2(g)}$: 29,5 $\text{CO}_{2(g)}$: 38,7 $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: 37,7 $\text{N}_{2(g)}$: 30,65
 Masse molaire : $M(\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})) = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction (1) de la combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$. Cette combustion forme du dioxyde de carbone gazeux et de la vapeur d'eau.

2) Calculer l'enthalpie standard à 25 °C de la réaction (1). Commenter le signe du résultat.

On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible (exprimé en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), le transfert thermique libéré, à 25°C et sous 1 bar, lors de la combustion d'1 kg de combustible (avec formation de vapeur d'eau).

3) Calculer le PCI de l'éthanol.

Un brûleur est alimenté à pression constante ($P^0 = 1 \text{ bar}$) par 4 moles d'éthanol liquide et 100 moles d'air (80% de diazote et 20% de dioxygène). A l'entrée du brûleur, le mélange est à $T_e = 298 \text{ K}$. La réaction de combustion est totale et forme du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau.

4) Calculer le nombre de moles de chaque composé dans le mélange qui sort du brûleur.

5) Calculer la pression partielle de l'eau dans ce mélange.

6) En supposant que l'énergie libérée par la combustion est entièrement reçue par le mélange des gaz de combustion, déterminer la température T_s des gaz sortant du brûleur.

Exercice 10 Aluminium et eau : danger ?

L'aluminium métallique en vrac n'est pas combustible, mais la poudre d'aluminium est un solide réactif très inflammable. Au contact de l'eau, la poudre ou les poussières d'aluminium peuvent chauffer spontanément. Le danger croît avec la diminution de la taille des particules d'aluminium. Au contact de l'eau, l'aluminium enflammé dégage de l'hydrogène, d'où un danger d'explosion très grave, surtout si on est en espace clos.

Texte issu du site Futura Sciences

Données enthalpies standard de formation $\Delta_f H_{298K}^0$: $H_2O_{(l)}$: -285,8 kJ.mol⁻¹ $Al_2O_{3(s)}$: -1676 kJ.mol⁻¹
 Masse molaire de l'aluminium : $M_{Al} = 27 \text{ g.mol}^{-1}$
 $E^0(Al_2O_{3(s)}/Al_{(s)}) = -1,49 \text{ V}$ $E^0(H_2O_{(l)}/H_{2(g)}) = 0,00 \text{ V}$

- 1) Etablir l'équation-bilan de la réaction de l'aluminium avec l'eau, qui produit (entre autres) de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$.
- 2) D'après les potentiels standard fournis, cette réaction est-elle totale ou limitée ?
- 3) Quelle est la valeur des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0(Al_{(s)})$ et $\Delta_f H^0(H_{2(g)})$? Justifier.
- 4) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ de cette réaction. Le signe obtenu est-il en accord avec le texte d'introduction ?

On étudie la réaction de 1 mol d'aluminium avec de l'eau en excès ; on suppose que la réaction est totale, et qu'elle se déroule de façon isobare et isotherme.

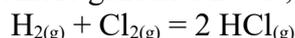
- 5) Calculer le transfert thermique Q reçu par le milieu réactionnel ; commenter le signe obtenu.

Le pouvoir calorifique de la plupart des combustibles commerciaux est situé entre 30 et 50 MJ.kg⁻¹

- 6) Si l'on utilisait sa réaction avec l'eau comme source d'énergie, l'aluminium serait-il un carburant performant ? Quels seraient ses inconvénients ?

Exercice 11 Influence des quantités initiales de réactifs

On mélange du dihydrogène gazeux et du dichlore gazeux à 25°C ; il se produit la réaction totale suivante :



$$\Delta_f H_{298K}^0 (HCl_{(g)}) = -92,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On prendra $C_{p,m}^0 = \frac{5}{2} R$ pour tous les gaz considérés ici (diatomiques et supposés parfaits)

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$

La réaction est réalisée dans un réacteur isobare calorifugé. On introduit, à $T_0 = 298 \text{ K}$, n mol de H_2 et n mol de Cl_2 (proportions stoechiométriques). On suppose la réaction totale.

- 2) Calculer la température T_1 atteinte dans l'état final.

- 3) Dans le cas où les deux espèces ne sont pas introduites dans les proportions stoechiométriques (n mol de H_2 et $\alpha.n$ mol de Cl_2), exprimer la température finale T_1 en distinguant $\alpha > 1$ et $\alpha < 1$. Pour quelle valeur de α la température atteinte est-elle maximale ?